

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1990-324241 [43] WPINDEX

DNC C1990-140538

TI Acetac prepn. in high selectivity - by dehydration condensn. of an aldehyde and a poly ol in the presence of a hydrophobic organic solvent and lower alcohol.

DC E13

PA (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 02231488 A 19900913 (199043) \* 5 <--  
JP 2711884 B2 19980210 (199811) 5 C07D493-04

ADT JP 02231488 A JP 1989-52719 19890303; JP 2711884 B2 JP 1989-52719 19890303

FDT JP 2711884 B2 Previous Publ. JP 02231488

PRAI JP 1989-52719 19890303

IC C07D493-04

ICM C07D493-04

AB JP 02231488 A UPAB: 19930928

In mfg. method an acetal of formula (I) by dehydration condensn. of an aldehyde and a polyol in the presence of a hydrophobic organic solvent and a lower alcohol, the improvement is that the alcohol is added to the reaction system dividedly or continuously and a mixt. of the lower alcohol and water is removed continuously. In (I), each A and B = aromatic, naphthalene or tetrahydronaphthalene ring opt. subst. by (X) n or (X') m, each X and X' = H, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, halogen, carboxy or phenyl, each m and n = an integer of 1-5 and p = 0 or 1.

USE/ADVANTAGE - An industrial effective quantitative mfg. method is provided for acetals in a short time. Proper control of the amt. of the lower alcohol present keeps the selection rate higher and shortens the time for reaction completion.

0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: E06-A02E

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-231488

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 07 D 493/04識別記号 庁内整理番号  
1 0 6 B 7431-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)9月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アセタール類の製造方法

⑯ 特 願 平1-52719

⑰ 出 願 平1(1989)3月3日

⑱ 発 明 者 小 林 稔 明 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

⑲ 発 明 者 櫻 井 章 三 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

⑳ 出 願 人 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

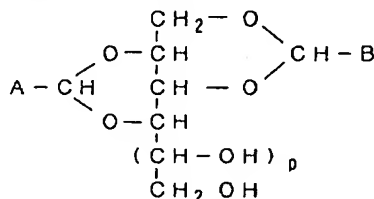
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アセタール類の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 疎水性有機溶媒及び低級アルコールの存在下にアルデヒド類と多価アルコールとを脱水縮合して一般式(I)で表わされるアセタール類を製造するに際し、当該反応中に低級アルコールを分割又は連続して仕込み、低級アルコールと水との混合物を連続的に抜き出すことを特徴とするアセタール類の製造方法。



〔式中、A、Bは同一又は異なって、(X)<sub>n</sub>若しくは(X<sup>-</sup>)<sub>n</sub>の置換基を有していてもよい、芳香環、ナフタレン環又はテトラヒドロナフタ

レン環を表わす。X、X<sup>-</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基又はフェニル基を表わす。m及びnは1～5の整数、pは0又は1を表わす。〕

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、定量的に反応をすすめるために改良されたアセタール類の工業的な製造方法に関する。

## 〔従来の技術と課題〕

アセタール類の一種であるベンジリデンソルビトール類は、特異な性能を有する物質として、現在までにポリプロピレン樹脂等の透明性改良剤、塗料、インキ、接着剤等の流動性改良剤、揺変剤、接着剤、香料品、医薬品等の固形化剤等、幅広い用途が開発されている。

この化合物は、例えば、所定のベンズアルデヒド類とソルビトール、キシリトール等の多価アルコールとを酸触媒の存在下又は無触媒下に縮合させることにより製造されるが、その改良方法とし

て、シクロヘキサン等の疎水性有機溶媒と低級アルコール等の極性有機溶媒とを反応媒体として用いる方法が提案され(例えば、特公昭48-43748号)、既に工業的にも用いられている。

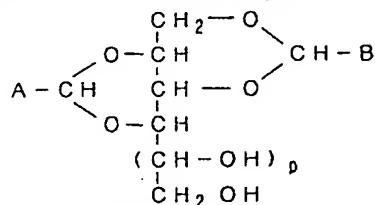
当該アセタール化反応における低級アルコールの作用は極めて複雑であるが、結果として、アルデヒド類とのエーテル化反応、アルデヒド類、多価アルコール類との混合アセタール化反応に関与し、生成水の除去促進、反応の選択性の向上等に寄与するものと考えられる。

しかしながら、この方法では、低級アルコールを多量に必要とし、反応完結までに長時間を要し、しかも反応率が頭打ちとなって定量的な反応率に至らない等、工業的な製造方法としては、尚、改善の余地が認められる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明者らは、斯かる欠点を改善し、短時間で効率良く目的とするアセタール類を製造するための工業的に優れた製造方法を確立すべく、鋭意検討の結果、

(I) で表わされるアセタール類を製造するに際し、当該反応中に低級アルコールを分割又は連続して仕込み、低級アルコールと水との混合物を連続的に抜き出すことを特徴とする。



[式中、A、Bは同一又は異なって、 $(X)_n$  若しくは  $(X')_m$  の置換基を有していてもよい、芳香環、ナフタレン環又はテトラヒドロナフタレン環を表わす。X、X'は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基又はフェニル基を表わす。m及びnは1~5の整数、pは0又は1を表わす。]

一般式(I)で表わされるアセタール類の具体的な製造方法の一例を以下に示す。即ち、

## 特開平2-231488 (2)

(1) 系中の低級アルコールの量が少なすぎた場合には反応率が低くなり、反応の選択率も低下する。

(2) 系中の低級アルコールの量が多すぎた場合は有効に作用する低級アルコールの割合が低下し、反応完結までに長時間を要し、反応率が頭打ちとなり、定量的に反応することができない、等の事実を認めた。

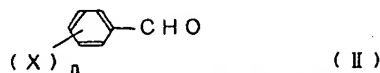
引き続き検討の中で、斯かる問題点は、低級アルコールの仕込み方法を制御することによって解消され、所定の目的が達成されることを見出し、斯かる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、定量的に当該アセタール化反応をすすめるために改良された工業的に優れたアセタール類の製造方法を提供することを目的とする。

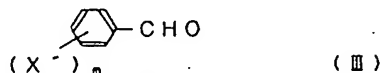
[課題を解決するための手段]

本発明に係るアセタール類の製造方法は、疎水性有機溶媒及び低級アルコールの存在下にアルデヒド類と多価アルコールとを脱水縮合して一般式

(A) 一般式(II)及び一般式(III)で表わされるベンズアルデヒド化合物の少なくとも一種、

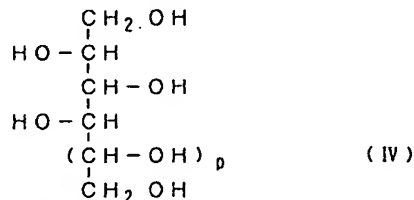


[式中、X及びnは一般式Iと同じである。]



[式中、X及びnは一般式Iと同じである。]

(B) 一般式(IV)で表わされる多価アルコール、



[式中、pは一般式Iと同じである。]

(C) 低級アルコール、必要に応じて

(D) 酸触媒、及び

## 特開平 2-231488 (3)

## (E) 疎水性有機溶媒

とを反応器中に仕込み、縮合反応を行ないつつ、別途、低級アルコール(C)を分割して、又は連続的に仕込みつつ、低級アルコールと水との混合物を連続的に系外に抜き出すことにより反応を完結させる。

本発明に係る方法により製造され、一般式(I)で表わされるアセタール類は、その2つの芳香核の置換基の種類や数が同一の対称型、あるいはそれらが相互に異なる非対称型の化合物も含まれ、更に夫々単独のみならず、それらの任意の混合物も該当する。

本発明方法における1つの出発物質である一般式(II)又は(III)で表わされるベンズアルデヒド類(A)としては、ベンズアルデヒド、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基が1~5個、特に1~3個置換してなるベンズアルデヒド置換体及びそれらの任意の割合の混合物が例示される。

上記置換体において、特に好ましい置換基とし

スルホン酸、ナフチルスルホン酸、G酸、R酸、塩化亜鉛等が例示される。

疎水性有機溶媒(E)は分散媒体として作用し、その種類としては沸点40~200℃程度範囲内のものがよく、特に水と低級アルコールを共沸物として反応系外に留去せしめることの容易さから、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数1~4の低級アルキル基を1~3個置換基として有していてもよいベンゼン類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の炭素数1~4の低級アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキサン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の炭素数6~16、好ましくは6~12の直鎖又は分枝の飽和炭化水素類が使用される。

ベンズアルデヒド類(A)と多価アルコール(B)との仕込みモル比は、(A):(B)=1:1~1:4程度の範囲で適宜選択できるが、一般式(I)の化合物の選択率向上の観点から、当該比率は、好ましくは1:1.5~3程度、より好ましくは

1:1.8~2.2程度とされる。以下、両者を合せて「反応基質」という。

では、p-メチル、p-エチル、p-イソプロピル、p-ブチル、p-フェニル、p-アルキル(C1~C12)フェニル、p-ハロゲン化フェニル、p-アルコキシフェニル、2,4-ジメチル、2,4,5-トリメチル、p-クロル、m-メチル、o-メチル、p-メトキシ、p-フルオロ等の核置換基が例示される。

又、ナフタルデヒド、1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフタルデヒド及びそれらの上記と同様の基による置換体も該当する。

他方の出発物質である多価アルコール(B)は、ソルビトール又はキシリトールであり、又、これらの任意の割合の混合物であってもよい。

本発明に係る低級アルコール(C)として、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数1~4の飽和脂肪族アルコールが例示される。

酸触媒(D)としては、通常のアレンステッド酸及びルイス酸のいずれもが使用でき、具体的には、硫酸、リン酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、炭素数が2~18のアルキル基を有するベンゼン

1:1.8~2.2程度とされる。以下、両者を合せて「反応基質」という。

反応基質は、反応缶に初めから全量仕込んでよいし、低級アルコール(C)と混合し、均一溶液又は懸濁液として仕込んでよい。

このときの低級アルコール(C)の使用量は、反応基質1重量部に対して0.1~5重量部程度の範囲で適宜選択される。

又、酸触媒(D)は、反応缶に初めから全量仕込んでよいし、上記均一溶液又は懸濁液に添加して仕込むこともでき、その使用量は、特に限定されないが、一般的には反応基質100重量部に対し0.05~10重量部程度、好ましくは0.2~3重量部程度使用される。

反応基質の濃度としては、約5~90重量%の範囲内で任意の濃度が選択でき、具体的には、用いる反応缶の形態により反応基質濃度を選択して、系を低粘度スラリー状態、ペースト状態、パウダー状態のいずれにも設定できる。反応基質濃度が上記範囲外であっても特に支障はないが、約5重

## 特開平2-231488 (4)

量%を下回ると反応が緩慢になる傾向があり、約90重量%を越えると選択率が低下する傾向が認められる。

反応基質濃度が20重量%程度以下の場合には系がスラリー状態のため、通常の攪拌翼による反応が可能であり、反応基質の全量一段仕込みでもよいが、それ以上の濃度では、上記の均一溶液又は懸濁液の形態で分割又は連続して仕込むことにより、攪拌翼に対する負荷が急激に増大することもなく、一定した稼働状態を得ることができ、反応缶の壁面への内容物の固着を大幅に抑制することができる。

このとき、約50～80℃程度に加熱して当該均一溶液又は懸濁液の粘度を低減した上で仕込むことも有効である。

又、疎水性有機溶媒の仕込み方法は特に限定されるものではなく、初めから全量を仕込んでよいし、反応の進行に伴って分割して又は連続的に仕込んでよい。

反応温度は、反応基質、疎水性有機溶媒等の種

回程度である。

反応基質濃度が20重量%以上で、反応基質を分割して仕込む場合にも、この本発明に係る低級アルコールの仕込み方法は有効である。即ち、反応の任意の段階、特に好ましくは仕込んだ低級アルコール量の60～95重量%程度を抜き出した段階で、仕込み済みの反応基質に対して上記と同様に1回当たり3～40重量%の低級アルコールを添加し、低級アルコールと水の混合物を連続的に抜き出す操作を繰り返すことにより、所定の効果を得ることができる。低級アルコールを連続的に添加する場合においても、系内におけるアルコール量/反応基質の比率になるように制御しながら仕込めばよい。例えば、反応基質の分割又は連続仕込みが完了したときに反応率が80～90%程度であった場合にも、所定量の低級アルコールを1～3回程度仕込み/抜き出しを行なうことにより反応率をほぼ100%にすることができる。

反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行

なうことも変わり得るが、一般には40～200℃程度、好ましくは40～130℃程度とすればよい。

本発明方法は、反応段階において低級アルコールを分割して、又は連続的に反応系内に追加し、低級アルコールと水との混合物を連続的に抜き出すことを特徴とする。

この方法は、反応基質濃度の如何を問わず、反応速度の向上と定量反応化のために有効であるが、とりわけ、反応基質が20重量%以下のスラリー状態での反応には極めて有効である。

反応開始時における低級アルコールの量は、反応基質に対して約20～150重量%程度、より好ましくは30～100重量%程度の範囲で任意に選択できる。

分割して添加する低級アルコールの量は、反応基質に対して3～40重量%程度、より好ましくは8～20重量%程度の範囲内で適宜選択される。

反応完結までに添加される低級アルコールの添加回数は、特に前提されないが、通常、2～15

なうことが、目的物の着色を防止し、又、反応時の安全性を向上せしめる上で好ましい。

反応時間は、通常2～10時間程度、特に3～6時間程度である。

スラリー状又は湿った粉体状の形態で得られる反応混合物は、必要に応じてこれを濾過し、以下常法に従って水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属の水溶液に例示される中和剤により酸触媒を中和し、次いで常温から90℃程度までの水により未反応の反応基質、反応中間体等を洗浄除去し、乾燥し、必要に応じて粉碎して製品とする。

## 【実施例】

以下、実施例を掲げ、本発明を詳しく説明する。  
実施例1

ソルビトール粉末38g(0.21モル)、ペンズアルデヒド44g(0.42モル)、シクロヘキサン700ml、50%硫酸5g及びメタノール70mlをデカンター付き冷却機、温度計、攪拌機及び窒素ガス導入口を有する2ℓの4ツ口反応

## 特開平2-231488 (5)

缶に仕込み、攪拌しながら加熱した。系の温度が上昇するにつれて還流が開始される。反応中、メタノール/生成水を抜き出すにつれて温度は上昇し、反応温度が75℃に到達するたびにメタノール15mlを繰り返して添加した。所定時間ごとに試料を抜き出し、そのときのアセタール類の組成(重量基準、ガスクロマトグラフィーによる)を求めた。得られた結果を当該時点までに添加したメタノールの量及び添加回数と併せて第1表に掲げる。4.5時間反応後、ジベンジリデンソルビトール74.8gを得た(収率99.7重量%)。

## 実施例2

ベンズアルデヒドに代えて、p-メチルベンズアルデヒド49.8g(0.42モル)を仕込む以外は実施例1と同様に反応を行ない、メタノール全添加量220ml、メタノール追加回数10回、反応時間3.5時間の条件下で、p-メチル置換ジベンジリデンソルビトール79.9gを得た(収率99.2重量%)。

## 実施例3

重量%)を得た。

## 比較例3

反応開始時においてメタノールを800ml仕込み、反応途中においてはメタノールを追加せずに反応した以外は実施例1に準じて目的とするアセタール類を調製した。10時間反応後、第1表に示す組成を有するアセタール類を64g(収率85重量%)を得た。

## 比較例4

反応開始時においてメタノールを900ml仕込み、反応途中においてはメタノールを追加せずに反応した以外は実施例1に準じて目的とするアセタール類を調製した。12時間反応後、第1表に示す組成を有するアセタール類を68g(収率91重量%)を得た。

## [発明の効果]

本発明方法を適用することにより、短時間に効率良く目的とするアセタール類を製造することができる。

特許出願人 新日本理化学株式会社

ベンズアルデヒドに代えて、p-エチルベンズアルデヒド56.5g(0.42モル)を仕込む以外は実施例1と同様に反応を行ない、メタノール全添加量220ml、メタノール追加回数10回、反応時間3時間の条件下で、p-エチル置換ジベンジリデンソルビトール86.2g(収率99.8重量%)を得た。

## 比較例1

反応開始時において250mlメタノールを一括して仕込み、反応途中においてはメタノールを追加せずに反応した以外は実施例1に準じて目的とするアセタール類を調製した。6時間反応後、第1表に示す組成を有するアセタール類を45g(収率60重量%)を得た。

## 比較例2

反応開始時においてメタノールを500ml仕込み、反応途中においてはメタノールを追加せずに反応した以外は実施例1に準じて目的とするアセタール類を調製した。8時間反応後、第1表に示す組成を有するアセタール類を49g(収率65

試料	番号	メタノール		反応時間 (時間)	アセタール類組成(重量%)			
		添加回数	添加全量(ml)		S B	MBS	DBS	TBS
実施例1	①	5	145	2.5	8	10	80	2
	②	10	220	3.5	1	2	97	0
	③	12	250	4.5	0.1	0.2	99.7	0
比較例1	①	0	250	3	15	25	50	10
	②	0	250	6	10	20	60	10
比較例2		0	500	8	7	18	65	10
比較例3		0	800	10	3	10	85	2
比較例4		0	900	12	3	5	91	1

注・アセタール組成中において、以下のとおり略記する。

SB : ソルビトール、 MBS : モノベンジリデンソルビトール  
DBS : ジベンジリデンソルビトール、 TBS : トリベンジリデンソルビトール